

PCT/JP2004/009127

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

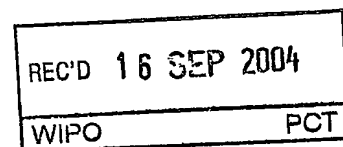
26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 2 8 1 6 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 2 8 1 6 2]



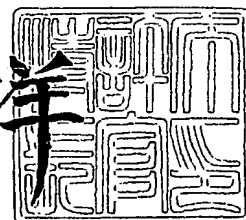
出 願 人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 9 1 7 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01247
【提出日】 平成15年 9月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C03C 8/24
H01J 11/02
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
【氏名】 一谷 基邦
【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005083
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

エチレン含有量 1～20mol%、及びケン化度が 80mol% 以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂を含有することを特徴とするガラスペースト用バインダ樹脂組成物。

【請求項 2】

変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が 40～80mol% であることを特徴とする請求項 1 記載のガラスペースト用バインダ樹脂組成物。

【請求項 3】

変性ポリビニルアセタール樹脂は、エチレン含有量 1～20mol%、及びケン化度が 80mol% 以上の変性ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド、及び／またはアセトアルデヒドでアセタール化したものであることを特徴とする請求項 2 記載のガラスペースト用バインダ樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 記載の何れか 1 項に記載のガラスペースト用バインダ樹脂組成物及びガラス粉末を含有することを特徴とするガラスペースト。

【書類名】 明細書**【発明の名称】 ガラスペースト用バインダ樹脂組成物及びガラスペースト****【技術分野】****【0001】**

本発明は、プラズマディスプレイパネルの製造工程で使用されるガラスペーストに利用されるバインダ樹脂組成物、及びそれを用いるガラスペーストに関する。

【背景技術】**【0002】**

プラズマディスプレイパネルを製造する場合は、一般に次の様な工程で行われる。ガラス基板に表示電極、バス電極を形成する。さらに誘電体層、MgO層を形成することで前面ガラス基板を作製する。一方、ガラス基板にデータ電極を形成し、誘電体層を形成し、

さらにバリアリブ、蛍光体層を形成することで背面ガラス基板を作製する。これらの前面ガラス基板、背面ガラス基板を張り合わせ、排気、放電ガスを封入した後、プリント基板を実装し、プラズマディスプレイパネルが完成する。

【0003】

背面ガラス基板製造工程のうち、バリアリブは一般に次のようにして形成される。バリアリブ材を塗布し、ドライフィルムレジストをラミネートする。フォトリソを通して露光、現像しパターンを形成する。その後、サンドブラストにてバリアリブ材をパターン状に切削し、残ったドライフィルムレジストを剥離した後、焼成する。バリアリブ材には一般に、ガラスペーストが使用されており、従来、ガラスペーストは、ガラス粉末、エチルセルロースやアクリル樹脂等のバインダ樹脂、 α -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート等の溶剤から構成されている。バインダ樹脂には、一般にエチルセルロース樹脂やアクリル樹脂が使用されている。(特許文献1、特許文献2)

【特許文献1】 特開平8-222135号公報**【特許文献2】** 特開2002-63849号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

上記ガラスペースト用バインダ樹脂としてエチルセルロースを用いた場合、エチルセルロースの耐アルカリ性が低かったり、ガラスとの接着力が低いために、現像工程にて剥離が生じ、バリアリブが所望するパターンに形成されないという欠点があった。本発明は上記問題を解決し、その目的とするところは耐薬品性、特に耐アルカリ性に優れるガラスペースト用バインダ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

上記の目的を達成するためには、エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂からなる樹脂組成物を用いる。特に、上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が40~80mol%であるもの、または上記エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド、及び/またはアセトアルデヒドでアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂からなるガラスペースト用バインダ樹脂組成物が好ましい。

【0006】

本発明のガラスペーストは、本発明のガラスペースト用バインダ樹脂組成物を用いるものである。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のガラスペースト用バインダ樹脂組成物は、エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化したことを特徴とする変性ポリビニルアセタール樹脂からなる。該変性ポリビニルアセタール樹脂は単独で、または、他の添加物と併用してガラスペースト

ト用バインダ樹脂組成物とすることができる。

【0008】

本発明に係る変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルとエチレンの共重合体をケン化することにより得られる。ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが経済的にみて好ましい。

【0009】

エチレン単位の含有量は、1～20mol%であることが必要である。エチレンの含有量が1mol%未満の場合には、熱分解性の効果が顕著に発現せず、20mol%を超える場合には上記変性ポリビニルアルコールの水溶性が低下するため変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化反応が困難になったり、あるいは、できあがった変性ポリビニルアセタール樹脂の溶剤溶解性が悪くなり、ガラスペースト作製に支障が出たり、経時粘度安定性が悪くなることがある。

【0010】

上記変性ポリビニルアルコールは、本発明の効果を損なわない範囲で、エチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸、アクリロニトリルメタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸等のチオール化合物の存在下で、酢酸ビニル等のビニルエステル系単量体とエチレンを共重合し、それをケン化することによって得られる末端変性ポリビニルアルコールも用いることができる。

【0011】

また、上記変性ポリビニルアルコールはエチレンのみによる変性が最も好ましい。該変性ポリビニルアルコールは水溶性である点、また、これを使用してアセタール化された変性ポリビニルアセタール樹脂溶液の経時粘度安定性の点などから、エチレン以外のモノマーにより上記変性ポリビニルアルコールをさらに変性する場合には、該モノマーの含有量は2.0mol%未満が好ましい。

【0012】

また、上記変性ポリビニルアルコールのケン化度は、80mol%以上であることが必要である。80mol%未満では、変性ポリビニルアルコールの水への溶解性が悪くなるためアセタール化反応が困難になり、また、水酸基量が少ないとアセタール化反応自体が困難になるためである。

【0013】

エチレン含有量が1～2mol%の範囲であれば、上記変性ポリビニルアルコールを単独で使用してもよく、あるいは、変性ポリビニルアルコールと未変性ポリビニルアルコールを混合して使用し、最終的に得られた混合された変性ポリビニルアセタール樹脂の英金的なエチレン含有量が1～20mol%となるようにしても良い。

【0014】

また、ケン化度においては、アセタール化する際の変性ポリビニルアルコールのケン化度が80mol%以上であれば、それを該変性ポリビニルアルコール単独、あるいは、ケン化度80mol%以上の変性ポリビニルアルコールとケン化度80mol%未満の変性ポリビニルアルコールを混合して、平均的なケン化度を80mol%以上に調整してから使用しても良い。

【0015】

本発明に係る変性ポリビニルアセタール樹脂は、上記変性ポリビニルアルコールをアセ

タール化することによって得られる。このような変性ポリビニルアセタール樹脂は、変性ポリビニルアルコールの水溶液に各種アルデヒドを添加し、公知の方法でアセタール化反応を行うことによって合成することができる。

【0016】

変性ポリビニルアルコールのアセタール化に用いるアルデヒドとしては、特に限定されるものではないが、例えばホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒドを含む）、アセトアルデヒド（パラアセトアルデヒドを含む）、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等が挙げられ、これらのアルデヒドが単独で或いは二種以上を組み合わせ用いられる。特に、アセトアルデヒド及び／またはブチルアルデヒドでアセタール化したものが好ましい。

【0017】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、単独アルデヒド、混合アルデヒドのいずれを用いる場合でも、全アセタール化度が40～80mol%の範囲が好ましい。全アセタール化度が40mol%未満では樹脂が水溶性となり現像工程で溶解するしやすくなったり、有機溶剤に不溶となるためにガラスペースト作製に支障がでたりする。逆に、全アセタール化度が80mol%を超えると、残存水酸基が少なくなって変性ポリビニルアセタール樹脂の強靱性が損なわれ、ガラスペーストを塗布した際の時の塗膜強度が低下することがある。

【0018】

ここで記載したアセタール化度の計算方法としては、変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2つの水酸基からアセタール化されて形成されていることから、アセタール化された2つの水酸基を数える方法で計算されたアセタール化度のmol%とするものである。

【0019】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の重合度は特に限定はされないが、300～2400の範囲であることが好ましい。重合度が300未満ではガラスペースト塗布時の塗膜強度がなく、クラック等が入り易く、逆に重合度が2400を超えるとガラスペースト粘度が高くなりすぎ、ハンドリング性を低下させる恐れがある。

【0020】

上記変性ポリビニルアセタール樹脂の製造方法の一例を、より具体的に説明する。まず、上記変性ポリビニルアルコールを水に溶解させる。次に、塩酸のような酸触媒の存在で、前記のアセタール化度を与えるように、所定量のアルデヒド、好ましくはアセトアルデヒド及び／またはブチルアルデヒドと反応させた後、水酸化ナトリウム等のアルカリで中和し、水洗、乾燥を行うことにより得られる。

【0021】

本発明のガラスペーストは、主にはガラス粉末と有機溶剤、及び本発明のガラスペースト用バインダ樹脂組成物で構成され、これらをブレンダーミル、3本ロール等の各種混合機を用いて混合することにより得られる。

【0022】

上記ガラス粉末としては、例えば、酸化鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素-酸化カルシウム系ガラス、酸化亜鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素系ガラス、酸化鉛-酸化亜鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素系ガラスなどが挙げられる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、酸化アルミニウム等を添加しても良い。

【0023】

ガラス粉末の平均粒径は、0.05～10 μ mが好ましく、小さいと焼成時にバリアリブが倒壊しやすくなり、大きいと緻密なバリアリブが作製することが困難となる。

【0024】

また、上記有機溶剤としては、本発明のガラスペースト用バインダ樹脂組成物を溶解しうるものであれば良く、特に限定されるものではない。一般には α -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ジエチルケトン、ジブチルケトン、ジブピルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ヘキサン酸エチル等のエステル類やこれらの混合溶剤が用いられる。

【0025】

尚、本発明のガラスペーストには、本発明の効果を損なわない程度に、適宜、可塑剤、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0026】

本発明のガラスペースト用バインダ樹脂組成物としては、エチレン含有量1~20mol%、及びケン化度が80mol%以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂単体を使用するか、もしくは本発明の効果を損なわない程度に該変性ポリビニルアセタール樹脂と他のバインダ樹脂、例えば、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等を適宜組合せて使用してもかまわない。このような場合、例えばエチルセルロースのような対アルカリ性の低い樹脂との組合せでは、該変性ポリビニルアセタール樹脂の混合量としては30重量%以上が望ましい。

【0027】

また、本発明のガラスペースト用バインダ樹脂組成物を用いてガラスペーストを作成する場合の含有量としては、使用するガラス粉末100重量部に対して、2~40重量部が好ましく、さらには4~25重量部が好ましい。4重量部未満では、ガラス粉末を確実に結着することができず、逆に25重量部より多くなるとガラスペースト用バインダ樹脂組成物の焼成に長時間を要したり、焼結後に残さが残りやすくなったりする。

【発明の効果】

【0028】

上述したように、本発明の変性ポリビニルアセタール樹脂からなるガラスペースト用バイン樹脂組成物を用いることより、現像工程での耐アルカリ性及びガラス基板との接着性に優れるガラスペーストを作製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

(実施例1)

(変性ポリビニルアセタール樹脂の合成)

重合度1700、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90℃の温度で約2時間攪拌し溶解させた。この溶液を28℃に冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを添加し、液温を20℃に下げてこの温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30℃、5時間保持して反応を完了させ、常法により中和、水洗及び乾燥を経て、変性ポリビニルアセタール樹脂の白色粉末を得た。

【0030】

得られたポリビニルアセタール樹脂をDMSO-d₆（重水素化ジメチルスルホキシド）に溶解し、¹³C-NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール化度を測定したところ、ブチラール化度は65mol%であった。

【0031】

(ガラスペーストの作製)

続いて、酸化鉛-酸化ホウ素-酸化ケイ素-酸化アルミニウム系ガラス粉末（それぞれの組成：66重量%、5重量%、24重量%、5重量%）100重量部とガラスペースト用バインダ樹脂組成物として上記変性ポリビニルアセタール樹脂5重量部、及び溶剤として α -テルピネオール30重量部をボールミルで混合することでガラスペーストを調製し

た。

【0032】

(実施例2)

重合度1000、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いた以外は実施例1と同様の操作を行い変性ポリビニルアセタール樹脂を作成し、ガラスペースト用樹脂組成物として、実施例1と同様にしてガラスペーストを作製した。

【0033】

(実施例3)

重合度800、エチレン含有量10mol%、ケン化度88mol%の変性ポリビニルアルコールを用いて実施例1と同様の操作を行い変性ポリビニルアセタール樹脂を作成しポリビニルブチラール樹脂（積水化学工業製、エスレックB「BM-S」）との重量比6：4の混合樹脂を作成しガラスペースト用樹脂組成物を作製し、これを用いてガラスペーストを作製した。

【0034】

(実施例4)

重合度600、エチレン含有量5mol%、ケン化度93mol%の変性ポリビニルアルコール、及びアセタール化させるアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドの重量比で2：1の混合物を用いた以外は実施例1と同様の操作を行いガラスペースト用樹脂組成物を作製し、これを用いてガラスペーストを作製した。

【0035】

(比較例1)

ガラスペースト用バインダ樹脂組成物として、エチルセルロース（ダウケミカル製「STD型」）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ないガラスペーストを作成した。

【0036】

実施例1～4、比較例1で得られたガラスペーストをガラス基板状に塗布し、100℃で60分乾燥した。乾燥後、感光性レジストフィルムをラミネートし、ついで1mmピッチのパターンを介して250mJ/cm²で露光した。ついで、0.5%炭酸水素ナトリウム水溶液に浸漬し、塗布膜の状態を観察した。その結果、実施例1～4の変性ポリビニルアセタール樹脂を用いた場合においては、100秒浸漬してもレジストフィルムの剥離が認められず、また、300秒浸漬後もガラス塗膜に変化が認められなかったのに対して、比較例1のものでは30秒の浸漬でレジスト膜が剥離し、また、300秒浸漬後はガラス膜の一部が剥離していることが認められた。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明のガラスペースト用バイン樹脂組成物は、ガラスペーストに用いられ、プラズマディスプレイパネルの製造工程で使用される。

【書類名】要約書**【要約】****【課題】**

耐薬品性、特に耐アルカリ性に優れるガラスペースト用バインダ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】

エチレン含有量 1～20mol%、及びケン化度が 80mol% 以上の変性ポリビニルアルコールをアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂からなる樹脂組成物を用いる。特に、上記変性ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度が 40～80mol% であるもの、または上記エチレン含有量 1～20mol%、及びケン化度が 80mol% 以上の変性ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド、及び／またはアセトアルデヒドでアセタール化した変性ポリビニルアセタール樹脂からなるガラスペースト用バインダ樹脂組成物が好ましい。このガラスペースト用バインダ樹脂組成物を用いてガラスペーストを製造する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 8 1 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名 積水化学工業株式会社